

10/018732

PCT/JP00/04000

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

19.06.00

REC'D 04 AUG 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されており
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 1月 6日

出願番号

Application Number:

特願2000-000609

出願人

Applicant(s):

鐘紡株式会社

REC'D 04 AUG 2000

WIPO PCT

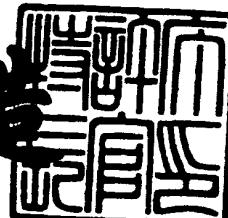
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月 21日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3057505

【書類名】 特許願
【整理番号】 P2000W0001
【提出日】 平成12年 1月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 D08H 1/00
【発明者】
【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町4番1号 力ネボウ合纖株式会社内
【氏名】 梶山 宏史
【発明者】
【住所又は居所】 大阪市北区梅田一丁目2番2号 力ネボウ合纖株式会社
内
【氏名】 吉田 広治
【特許出願人】
【識別番号】 000000952
【氏名又は名称】 鐘紡株式会社
【代表者】 帆足 隆
【電話番号】 03-5446-3575
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010205
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ乳酸長纖維不織布

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸（PLA）を主体とし、芯鞘構造を持つ長纖維不織布であって、芯鞘比率が面積比で1：1～5：1であり、鞘成分が芯成分より低い融点を有するポリ乳酸か、ポリ乳酸とポリ乳酸より低い融点を有する他の生分解性ポリマーのブレンド物である事を特徴とするポリ乳酸長纖維不織布。

【請求項2】 芯鞘構造を持つ長纖維不織布であって、（a）芯成分が直鎖状で、相対粘度が2.5～3.5であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、L体が98%以上のポリ乳酸であり、（b）鞘成分が直鎖状で、相対粘度が2.5～3.5であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、L体が96%以下のポリ乳酸であり、芯鞘比率が面積比で1：1～5：1である事を特徴とするポリ乳酸長纖維不織布。

【請求項3】 芯鞘構造を持つ長纖維不織布であって、（a）芯成分が直鎖状で、相対粘度が2.5～3.5であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、L体が98%以上のポリ乳酸であり、（b）鞘成分が直鎖状で、相対粘度が2.5～3.5であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、L体が98%以上のポリ乳酸と、1,4ブタンジオールとコハク酸から合成されるポリエチレンサクシネート重合体をウレタン結合により高分子量化したポリマーのブレンド物でポリ乳酸の重量比が50～90wt%であり、芯鞘比率が面積比で1：1～5：1である事を特徴とするポリ乳酸長纖維不織布。

【請求項4】 平均纖度が1～15デシテックス、目付けが10～200g/m²、縦方向の引張強度が30ニュートン（N）以上である事を特徴とする請求項1乃至3記載のポリ乳酸長纖維不織布。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生分解性を有するポリ乳酸長纖維不織布に関する。

【従来の技術】

現在最も広く利用されている長纖維不織布素材は、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルや、ポリプロピレン、ポリエチレン、6ナイロンに代表されるポリアミドなどの合成樹脂である。

【0002】

合成樹脂は大量に安価に製造できるというメリットがある反面、使用後の廃棄方法をめぐる問題がある。すなわち、上述した合成樹脂からなる纖維は自然環境中では殆ど分解せず、焼却をすると高い燃焼熱を発生する恐れがある。

【0003】

そこで、最近では生分解性を有する合成樹脂であるポリカプロラクトンやポリ乳酸等を長纖維不織布用途に利用する提案がなされている。確かにこれらの合成樹脂は生分解性を有するという長所があるが、従来の（非生分解性）合成樹脂に較べて実用性という点では問題が多い。

【0004】

又、結晶性の高く融点の高いポリ乳酸単独での長纖維不織布では、フィラメント間の融着が不十分であったり、長纖維不織布に毛羽が発生する。又、融点の低いポリ乳酸単独での長纖維不織布では結晶性が低い為に糸での配向結晶化が不十分で、十分な引張強度を持った長纖維不織布を得る事が出来ない。

【0005】

ポリ乳酸にバインダー用樹脂として、1, 4ブタンジオールとコハク酸から合成されるポリエチレンサクシネット重合体をウレタン結合により高分子量化したポリマーを所定量ブレンドした芯鞘構造ではない長纖維不織布は相溶性が悪く、十分な引張強度を持った長纖維不織布を得る事が出来ない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、纖維の原料となるポリ乳酸の物性を厳しく吟味し、特定の物性のポリ乳酸を用い芯鞘構造にする事で、引張強度、伸度等の物性値がポリエステル、ナイロン、ポリプロピレン纖維並みの物性を有する、ポリ乳酸長纖維不織布を提供するにある。

【0007】

【課題を解決する為の手段】

すなわち本発明の第一は、ポリ乳酸（PLA）を主体とし、芯鞘構造を持つ長纖維不織布であって、芯鞘比率が面積比で1：1～5：1であり、鞘成分が芯成分より低い融点を有するポリ乳酸か、ポリ乳酸とポリ乳酸より低い融点を有する他の生分解性ポリマーのブレンド物である事を特徴とするポリ乳酸長纖維不織布である。

【0008】

又、本発明の第二は芯鞘構造を持つ長纖維不織布であって、（a）芯成分が直鎖状で、相対粘度が2.5～3.5であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、L体が98%以上のポリ乳酸であり、（b）鞘成分が直鎖状で、相対粘度が2.5～3.5であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、L体が96%以下のポリ乳酸であり、芯鞘比率が面積比で1：1～5：1である事を特徴とするポリ乳酸長纖維不織布である。

【0009】

本発明の第三は芯鞘構造を持つ長纖維不織布であって、（a）芯成分が直鎖状で、相対粘度が2.5～3.5であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、L体が98%以上のポリ乳酸であり、（b）鞘成分の直鎖状で、相対粘度が2.5～3.5であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、L体が98%以上のポリ乳酸と、1,4ブタンジオールとコハク酸から合成されるポリエチレンサクシネット重合体をウレタン結合により高分子量化したポリマーのブレンド物でポリ乳酸の重量比が50～90wt%であり、芯鞘比率が面積比で1：1～5：1である事を特徴とするポリ乳酸長纖維不織布である。

【0010】

更に上述の発明の好ましい態様として平均纖度が1～15デシテックス、目付けが10～200g/m²、縦方向の引張強度が30ニュートン（N）以上である事を特徴とするポリ乳酸長纖維不織布である。

【0011】

【発明の実施の形態】

先ず本願の請求項1に係る発明を説明する。この発明では、芯にポリ乳酸を用

い、鞘に芯成分より融点の低いポリ乳酸又はポリ乳酸より融点の低い他の生分解性ポリマーとポリ乳酸のブレンド物を用いて、且つ芯鞘比率が芯：鞘 = 1 : 1 ~ 5 : 1 (面積比) である。

【0012】

上述の芯鞘構造を取る事により、芯分のポリ乳酸を十分に配向結晶させ、鞘部に芯成分より融点の低いポリ乳酸又はポリ乳酸より融点の低い他の生分解性ポリマーとポリ乳酸のブレンド物を用いる事でフィラメント間の部分融着を行う事が十分な引張り強度が得られるというようなメリットがある。

【0013】

本発明の芯鞘繊維はその比率が面積比で芯：鞘 = 1 : 1 ~ 5 : 1 である事が必要である。鞘成分がこれより大きくなると引張強度が不十分であったり、熱ロールに融着し操業性が悪くなったり不適である。芯成分がこれより大きくなるとフルに融着し操業性が悪くなったり不適である。芯成分がこれより大きくなるとフィラメント間の部分融着が十分ではなく引張強度が低くなったり、長纖維不織布に毛羽が発生したりと不適である。

【0014】

次に請求項2の発明について説明する。本発明に用いるポリ乳酸は直鎖状の構造を有する。すなわち分岐構造を殆ど持たないものである。従来の提案では、溶融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸を重合する際に少量の分岐剤を添加する事が行われていた。しかしながら、ポリ乳酸繊維の製造に際しては、原料樹脂の分岐構造は、通常のポリエステル繊維に比べて、はるかに紡糸操業性にマイナスに作用する事が本発明者等によって確認された。すなわち分岐構造が僅かでも存在するポリ乳酸は分岐構造が無い物に比べると引張強度が弱いという問題がある。

【0015】

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良いが、何らかの別の理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸時の糸切れ等、紡糸操業性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

【0016】

本発明に用いるポリ乳酸は、ポリマー中のS_nの含有量が30 ppm以下である必要があり、好ましくは20 ppm以下である。S_n系の触媒はポリ乳酸の重合触媒として使用されるが、30 ppmを超える量存在すると、紡糸時に解重合が起きてしまい、紡糸操業性が著しく低下する。

【0017】

S_nの量を少なくする為には、重合時に使用する量を少なくしたり、チップを適當な液体で洗浄すればよい。

【0018】

本発明に用いるポリ乳酸は、その相対粘度 (η_{re1}) が2.5~3.5である。この範囲より低いとポリマーの耐熱性が悪くなり、十分な引張強度を得る事ができず、逆に高くなると紡糸温度を上げねばならず、紡糸時の熱劣化が大きい。好ましくは、2.7~3.0がよい。

【0019】

芯成分に用いるポリ乳酸はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメゾラクチドを原料とするものであるが、L-体の比率が98%以上のものであることが肝要である。これはL-体の比率が下がると非晶構造になり、製造工程で配向結晶が進まず、得られる繊維の物性が劣る為である。特に引張強度が著しく低下し、実用上使用する事が不可能である。

【0020】

鞘成分に用いるポリ乳酸は、芯部のポリ乳酸と融点差を持たせる為にL-体の比率が96%以下である。好ましくはL体の比率が95~91%が好ましい。

【0021】

又、鞘部に融着性を持たせる為に、芯分に使用するポリ乳酸より融点の低い1,4ブタンジオールとコハク酸から合成されるポリエチレンサクシネート重合体をウレタン結合により高分子量化したポリマーを10~50wt%ブレンドしたポリマーも好ましい。50wt%以上ではフィラメント間の融着性が高すぎ、熱ロールに不織布が融着してしまうなどの問題があり、紡糸・生産性は不十分である。

【0022】

本発明に用いるポリマーには、必要に応じて、滑剤、酸化安定剤、熱安定剤などの各種添加剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加する事もできる。

【0023】

芯鞘の比率は、芯鞘比率が面積比で1:1~5:1であることが必要である。芯鞘成分がこれより大きくなると引張強度が不十分であったり、熱ロールに長纖維鞘成分が融着し操業性が悪くなったり不適である。芯成分がこれより大きくなる不織布が融着し操業性が悪くなったり不適である。芯成分がこれより大きくなる不織布とフィラメント間の部分融着が十分ではなく引張強度が低くなったり、長纖維不織布に毛羽が発生したりと不適である。

【0024】

本発明の長纖維不織布の平均纖度は1~1.5デシテックスである事が好ましい。1.5デシテックス以上では製造時の冷却性が悪くなったり、長纖維不織布の柔軟性がそこなわれ実用上問題がある。又、1デシテックス以下では紡糸時の糸切れが多発し、生産性が悪い。

【0025】

次に請求項3に係る発明について説明する。本発明に用いるポリ乳酸は先に述べた、請求項2に係る発明に用いるポリ乳酸と同等のものである必要がある。

【0026】

又、本発明の鞘成分に用いられ得るブレンドポリマーは、1,4-ブタンジオールとコハク酸から合成されるポリエチレンサクシネット重合体をウレタン結合により高分子量化したポリマーである。

【0027】

このポリマーをポリ乳酸とブレンドして鞘成分とする場合、そのブレンド比率は、ポリ乳酸が50~90wt%である事が必要である。ポリ乳酸が50wt%未満であるとフィラメント間の融着が強すぎてシート状になったり、熱ローラーに長纖維不織布が融着して生産性が悪くなる、一方ポリ乳酸が90wt%を超えるとフィラメント間の融着が不十分で長纖維不織布に毛羽が発生し、引張強度が低く実際には使用できない。

【0028】

本発明の芯鞘比率はその比率が面積比で芯：鞘 = 1 : 1 ~ 5 : 1 である事が必要である。鞘成分がこれより大きくなると引張強度が不十分であったり、熱ロールに融着し操業性が悪くなったり不適である。芯成分がこれより大きくなるとフィラメント間の部分融着が十分ではなく引張強度が低くなったり、長纖維不織布に毛羽が発生したりと不適である。

【0029】

なお、上述した三つ発明の長纖維不織布はその平均纖度が 1 ~ 15 デシテックス、その目付けが 10 ~ 200 g/m²、縦方向の引張強度が 30 ニュートン以上ある事が好ましい。纖度がこの範囲であれば十分な生産性が選られるので好ましい。又、目付けがこの範囲であれば柔軟性にも優れているので好ましく、縦方向の引張強度がこの範囲であれば各種加工工程で問題はなく好ましい。

【0030】

本発明の長纖維不織布は例えば以下の方法により製造できる。引取り速度を 3000 m/分以上 6000 m/分以下で引き取りながら延伸して開纖し、移動するワイヤー性補集用支持体上に補集・堆積させ、さらに熱ロールにて、ロール温度を 100°C ~ 150°C でフィラメントを部分的に融着させる事により、長纖維不織布を得る事が出来る。

【0031】

引き取り速度がこの範囲にあると、配向結晶化が十分にすすみ、操業性に優れるので好ましい。

【0032】

ロール温度は 100°C ~ 150°C が好ましい。150°C 以上では芯分に使用するポリ乳酸の融点に近くなる為、ロールに不織布が融着し、生産性に問題がある。

【0033】

【発明の効果】

本発明のポリ乳酸長纖維不織布では、操業性と纖維物性に優れる生分解性長纖維不織布を得る事が出来る。すなわち、操業性に優れており、強度、伸度等の物性値がポリエステル、ナイロン、ポリプロピレン長纖維不織布並みの物性を有し

、実用性に優れたポリ乳酸繊維を得る事ができる。
又、本発明の不織布の用途としてはべたがけ、植生ポット等の産業資材用の用途が挙げられる。

【0034】

【実施例】

以下、実施例により具体的に本発明を説明する。最初に、ポリマー物性の分析方法を紹介する。

【0035】

<相対粘度 $\eta_{r e l}$ >

フェノール／テトラクロロエタン=60/40（重量比）の混合溶媒に試料を1g/dLの濃度になるよう溶解し、20℃でウベローデ粘度管を用いて相対粘度を測定した。

【0036】

<Sn含有量>

0.5gの試料を硫酸／硝酸により湿式灰化した。これを水で希釈して50mL溶液とし、ICP発光分析法により測定した。

【0037】

(強伸度の測定)

試料から5cm×約20cmの試料片を採取した後、引張試験機に、掴み間隔10cmにして取り付け、引張速度20cm/分の速度で、試料片が切断した時の荷重（N）を測定する。

【0038】

紡糸操業性は以下のように評価・測定した。

(生産性評価)

- ：紡糸性・熱ロール通過性が良く、生産性は極めて良好である。
- ×：紡糸性・熱ロール通過性が悪く、連続生産は不可能である。

【0039】

実施例・比較例の製造条件は、紡糸温度230℃、引取り速度3000m/分で引取り、移動するワイヤー製補集用支持体上に補集・堆積させ、ロール温度を

145℃で、平均纖度2.2デシテックス、目付け 30 g/m^2 の長纖維不織布を製造した。

【0040】

【表1】

| | 実施例 | | | 比較例 | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 芯鞘面積比率 1 : 1 | 1 : 1 | 2 : 1 | 5 : 1 | 1 : 1 | 7 : 1 | 1 : 3 | 2 : 1 |
| 芯PLA L体 (%) | 98.4 | 99.2 | 98.7 | 98.4 | 98.4 | 98.4 | 98.4 |
| 芯PLA 融点 (℃) | 170 | 172 | 171 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| 鞘PLA L体 (%) | 94.0 | 92.0 | 94.0 | 97.0 | 93.0 | 93.2 | 92.8 |
| 鞘PLA 融点 (℃) | 140 | 128 | 140 | 168 | 135 | 138 | 128 |
| 溶液粘度 (η_{rel}) | 3.0 | 2.6 | 3.2 | 2.9 | 2.7 | 3.1 | 2.9 |
| 残存Sn量 (ppm) | 17 | 20 | 13 | 16 | 21 | 13 | 12 |
| 分岐 | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 有り |
| たて引張強度 (N) | 77.4 | 87.2 | 94.1 | 26.5 | 29.4 | 18.4 | 25.6 |
| 生産性 | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × |

【0041】

【表2】

| | 比較例 | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 芯鞘面積比率 | 2 : 1 | 1 : 1 | 1 : 1 | 1 : 1 |
| 芯PLA L体(%) | 98.3 | 98.6 | 98.6 | 93.8 |
| 芯PLA 融点(℃) | 170 | 170 | 171 | 140 |
| 鞘PLA L体(%) | 93.7 | 94.2 | 93.8 | 98.6 |
| 鞘PLA 融点(℃) | 140 | 141 | 140 | 171 |
| 溶液粘度(η_{rel}) | 2.9 | 2.3 | 3.7 | 2.9 |
| 残存Sn量(ppm) | 70 | 17 | 16 | 16 |
| 分岐 | 無し | 無し | 無し | 無し |
| たて引張強度(N) | 19.6 | 22.5 | 24.5 | 19.5 |
| 生産性 | × | × | × | × |

【0042】

表1, 2から明らかなように、本発明の条件内で得られる長纖維不織布は強度等の物性、生産性に優れている。（実施例1～3）

【0043】

比較例1は鞘成分のL体の比率が高く、熱ロールでフィラメント間の部分融着が無く、不織布が毛羽立って不調であった。又鞘部の面積比が少ない比較例2もフィラメント間の部分融着が無く不調であり、比較例3は逆に鞘部の面積比が大きい為熱ロールに不織布が融着し不調であった。

【0044】

分岐構造を持ったポリマーを使用した比較例4は分岐構造を持つ為に、十分な引張強度を得る事が出来なかった。

【0045】

Sn（錫）の残存量が多い比較例5は紡糸時に解重合が起きてしまい紡糸性が極めて悪かった。

【0046】

ポリマー粘度の低い比較例6は十分な引張強度を得る事が出来ず、逆にポリマー粘度の高い比較例7は紡糸温度を上げねばならず、紡糸時にポリマーが熱分解してしまい十分な引張強度を持った長纖維不織布を得る事が出来なかった。

【0047】

比較例8は鞘成分の方が融点が高いポリマーを使用した結果であるが、鞘成分の融点が高く、熱ロールでのフィラメント間の部分融着が無く、長纖維スパンボンドに毛羽が発生してしまって生産性が悪く、十分な引張強度を持った長纖維不織布を得る事が出来なかった。

【0048】

【表3】

| | 実施例 | | 比較例 | |
|----------------------|------|------|------|------|
| | 4 | 5 | 8 | 9 |
| 芯鞘面積比率 | 1:1 | 2:1 | 1:1 | 1:1 |
| 芯PLA L体(%) | 98.3 | 98.6 | 98.5 | 98.6 |
| 鞘ブレンド率(%) | 20 | 40 | 5 | 70 |
| 溶液粘度(η_{rel}) | 3.1 | 2.9 | 2.9 | 2.8 |
| 残存Sn量(ppm) | 1.3 | 1.8 | 1.3 | 1.6 |
| 分岐 | 無し | 無し | 無し | 無し |
| たて引張強度(N) | 84.2 | 88.2 | 15.6 | - |
| 生産性 | ○ | ○ | × | × |

【0049】

表3は、鞘成分の1,4ブタンジオールとコハク酸から合成されるポリエチレンサクシネット重合体をウレタン結合により高分子量化したポリマー（商品名：ビオノーレ 融点110℃）のブレンド比率を変えた結果であるが、本発明条件内のブレンド比率では問題はないが（実施例4～5）、ブレンド比率を上げた比較例9は熱ロールに不織布が融着し生産が不可能であり、ブレンド比率を下げた比較例8は熱ロールでフィラメント間の部分融着が無く、不織布が毛羽立って不調であった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】操業性に優れ、繊維物性に優れるポリ乳酸長纖維不織布を提供する。

【解決手段】ポリ乳酸からなる芯鞘構造を持つ長纖維不織布で、芯鞘比率が面積

比で1：1～5：1であり、鞘成分に芯成分より低い融点を有するポリ乳酸か、
ポリ乳酸とポリ乳酸より低い融点を有する他の生分解性ポリマーをブレンドした
事を特徴とするポリ乳酸長纖維不織布。

【選択図】なし

出願人履歴情報

識別番号 [00000952]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都墨田区墨田5丁目17番4号
氏 名 鐘紡株式会社

